

DOCKET NO.: 220583US0XPCT

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Takuji OKAMOTO et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP00/06943

INTERNATIONAL FILING DATE: October 5, 2000

FOR: PROPYLENE POLYMER, AND RESIN COMPOSITION AND MOLDED PRODUCT THEREOF

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119**  
**AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<b><u>COUNTRY</u></b>	<b><u>APPLICATION NO</u></b>	<b><u>DAY/MONTH/YEAR</u></b>
Japan	✓ 11-284608	05 October 1999
Japan	✓ 11-284609	05 October 1999
Japan	✓ 2000-043976	22 February 2000

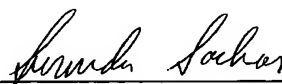
Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/JP00/06943.

Respectfully submitted,  
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



22850

(703) 413-3000  
Fax No. (703) 413-2220  
(OSMMN 1/97)

  
\_\_\_\_\_  
Norman F. Oblon  
Attorney of Record  
Registration No. 24,618  
Surinder Sachar  
Registration No. 34,423

0000000000



JP06943

日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 17 NOV 2000	
WIPO	PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

1999年10月 5日

EU.

出 願 番 号  
Application Number:

平成11年特許願第284608号

出 願 人  
Applicant(s):

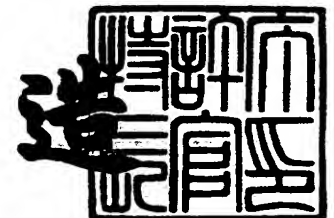
出光石油化学株式会社

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年10月13日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3083581

【書類名】 特許願

【整理番号】 N99-0181

【提出日】 平成11年10月 5日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08F 4/00

【発明の名称】 遷移金属化合物、オレフィン類重合用触媒及びオレフィン系重合体の製造方法

【請求項の数】 6

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1

    【氏名】 岡本 卓治

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1

    【氏名】 柏村 孝

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1

    【氏名】 谷 徳行

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1

    【氏名】 南 裕

【特許出願人】

    【識別番号】 000183657

    【氏名又は名称】 出光石油化学株式会社

    【代表者】 山本 侑

【代理人】

    【識別番号】 100081765

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 東平 正道

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成11年特許願第 283号

【出願日】 平成11年 1月 5日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 041472

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9201726

【プルーフの要否】 要

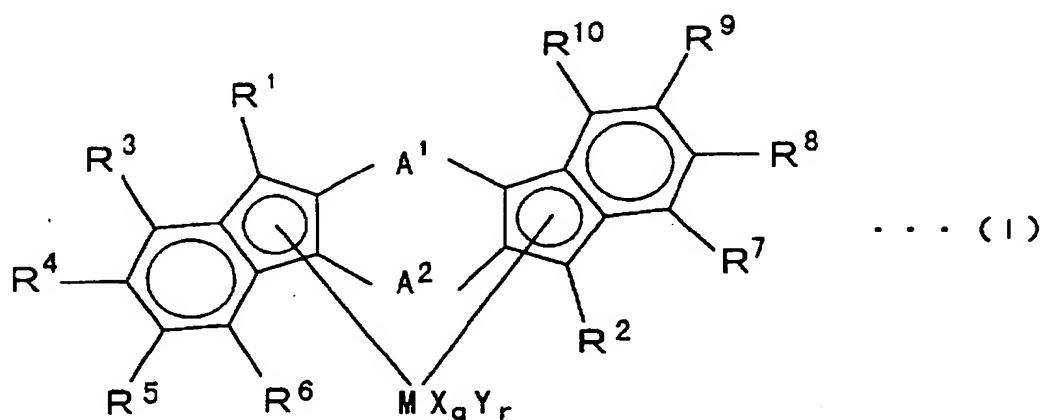
【書類名】 明細書

【発明の名称】 遷移金属化合物、オレフィン類重合用触媒及びオレフィン系重合体の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 (I) で表される周期律表第 3 ～ 1 0 族またはランタノイド系列の遷移金属化合物。

【化 1】



〔式中、 $A^1, A^2$  はそれぞれ第 1 4 族 (C, Si, Ge, Sn) からなる架橋基を示しそれらは互いに同一でも異なってもよい。X は  $\sigma$  結合性または  $\pi$  結合性の配位子を示し、X が複数ある場合には複数の X は同じでも異なってもよい。Y はルイス塩基を示し Y が複数ある場合、複数の Y は同じでも異なってもよい。また Y は他の Y や X と架橋していてもよい。q は 1 ～ 5 の整数で [ (M の原子価) - 2 ] を示し、r は 0 ～ 3 の整数である。R<sup>1</sup> ～ R<sup>10</sup> はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 2 0 の炭化水素基、珪素含有基またはヘテロ原子含有基を示す。M は周期律表第 3 ～ 1 0 族またはランタノイド系列の金属元素である。〕

【請求項 2】 (A) 請求項 1 記載の周期律表第 3 ～ 1 0 族またはランタノイド系列の遷移金属化合物及び (B) 該 (A) 成分の遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物を接触させてなるオレフィン類重合用触媒。

【請求項 3】 (A) 請求項 1 記載の周期律表第 3 ～ 1 0 族またはランタノ

イド系列の遷移金属化合物、(B) 該 (A) 成分の遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物及び (C) 有機アルミニウム化合物を接触させてなるオレフィン類重合用触媒。

【請求項 4】 請求項 2 または 3 記載のオレフィン類重合用触媒の存在下オレフィン類を重合することを特徴とするオレフィン系重合体の製造方法。

【請求項 5】 有機アルミニウム化合物がトリアルキルアルミニウムである請求項 4 記載のオレフィン系重合体の製造方法。

【請求項 6】 オレフィン類がプロピレンである請求項 4 または 5 記載のオレフィン系重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は遷移金属化合物、オレフィン類重合用触媒及びオレフィン系重合体の製造方法に関し、詳しくはオレフィン類重合用触媒成分として有用な二重架橋型配位子を有する新規な遷移金属化合物、該遷移金属化合物及び該遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物を接触させてなるオレフィン類重合用触媒及びオレフィン系重合体の製造方法に関する。本発明の遷移金属化合物を用いるオレフィン類重合用触媒は高活性であり、該触媒により高分子量かつ、分子量分布の狭い立体規則性オレフィン系重合体を効率良く得ることができる。

【0002】

【従来の技術】

従来、高活性可溶系オレフィン重合用触媒としては、遷移金属化合物とアルミノキサンとの組み合わせからなるものが知られている（特開昭 5 8 - 1 9 3 0 9 号公報、特開昭 6 0 - 2 1 7 2 0 9 号公報）。また、可溶系オレフィン重合触媒の活性種としてはカチオン種が有効であることが報告されている〔（J. Am. Chem. Soc. の第 8 1 巻、第 8 1 ページ（1 9 5 9 年）、同誌第 8 2 巻、第 1 9 5 3 ページ（1 9 6 0 年）、同誌第 1 0 7 巻、第 7 2 1 9 ページ（1 9 8 6 年）〕。また、この活性種を単離し、オレフィン重合に適用した例としては、〔J. Am. Chem. Soc. の第 1 0 8 巻、第 7 4 1 0 ページ（1 9 8 6

年) ] , 特表平 1-502636 号公報、特開平 3-139504 号公報、ヨーロッパ公開特許第 46851 号などを挙げる事ができ、さらにこの活性種に有機アルミニウム化合物を併用した例として、特開平 3-207704 号公報、国際特許公開 92-1723 号などを挙げる事ができる。

#### 【0003】

しかしながら、これらはオレフィン重合用としての触媒活性はあるものの得られる重合体の分子量が低く、必ずしも満足しうるものではなかった。

#### 【0004】

一方、二重架橋型メタロセン錯体については、国際特許公開 93-20113 号公報及び *Organometallics* 第 12 巻、第 1931 ページ (1993 年) 及び *Organometallics* 第 13 巻、第 2868 ページに記載されている。また、その重合触媒を用いてプロピレンを重合する例が *Organometallics* 第 12 巻、第 1931 ページ (1993 年) に記載されているが、アイソタクチックポリプロピレンを得るにはメタロセン錯体のメソ、ラセミ体の分割が必要である上、得られるポリプロピレンの分子量は低いものであった。

#### 【0005】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、オレフィン重合用触媒として有用な二重架橋型配位子を有する新規な遷移金属化合物、高活性で高分子量かつ分子量分布の狭い立体規則性オレフィン系重合体を効率良く与えるオレフィン類重合用触媒及びオレフィン系重合体の製造方法を提供することを目的とするものである。

#### 【0006】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、特定の構造の有する周期律表第 3~10 族またはランタノイド系列の遷移金属化合物、該遷移金属化合物及び該遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物を接触させてなるオレフィン類重合用触媒の存在下、オレフィン類、特にプロピレンを重合させることにより、本目的を達成しうることを見出し、かかる知見に



基づいて本発明を完成したのである。

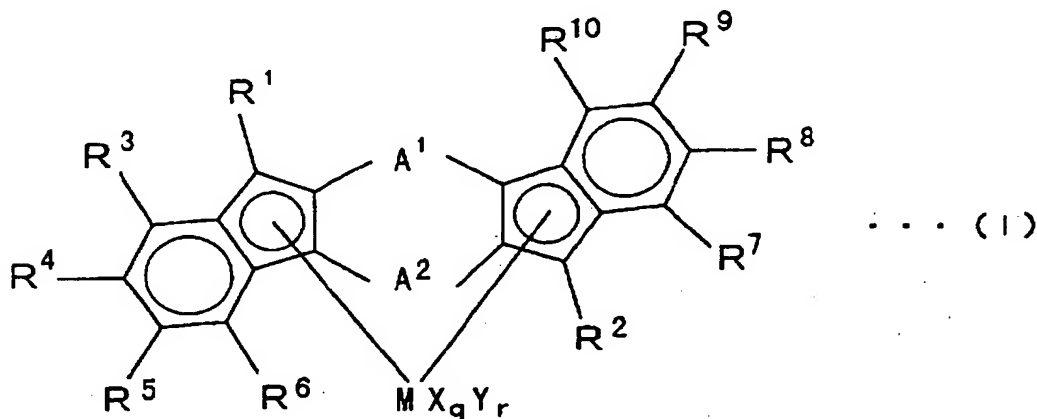
【0007】

すなわち、本発明は以下に示す遷移金属化合物、オレフィン類重合用触媒および該触媒を用いるオレフィン系重合体の製造方法を提供するものである。

1. 下記一般式 (I) で表される周期律表第3～10族またはランタノイド系列の遷移金属化合物。

【0008】

【化2】



【0009】

〔式中、 $A^1, A^2$  はそれぞれ第14族 (C, Si, Ge, Sn) からなる架橋基を示しそれらは互いに同一でも異なってもよい。Xは $\sigma$ 結合性または $\pi$ 結合性の配位子を示し、Xが複数ある場合には複数のXは同じでも異なってもよい。Yはルイス塩基を示しYが複数ある場合、複数のYは同じでも異なってもよい。またYは他のYやXと架橋していてもよい。qは1～5の整数で〔(Mの原子価) - 2〕を示し、rは0～3の整数である。 $R^1 \sim R^{10}$ はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、珪素含有基またはヘテロ原子含有基を示す。Mは周期律表第3～10族またはランタノイド系列の金属元素である。〕

2. (A) 上記1記載の周期律表第3～10族またはランタノイド系列の遷移金属化合物及び (B) 該 (A) 成分の遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体

を形成しうる化合物を接触させてなるオレフィン類重合用触媒。

3. (A) 上記 1 記載の周期律表第 3 ～ 1 0 族またはランタノイド系列の遷移金属化合物、(B) 該 (A) 成分の遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物及び (C) 有機アルミニウム化合物を接触させてなるオレフィン類重合用触媒。

4. 上記 2 または 3 記載のオレフィン類重合用触媒の存在下オレフィン類を重合することを特徴とするオレフィン系重合体の製造方法。

5. 有機アルミニウム化合物がトリアルキルアルミニウムである上記 4 記載のオレフィン系重合体の製造方法。

6. オレフィン類がプロピレンである上記 4 または 5 記載のオレフィン系重合体の製造方法。

【0 0 1 0】

【発明の実施の形態】

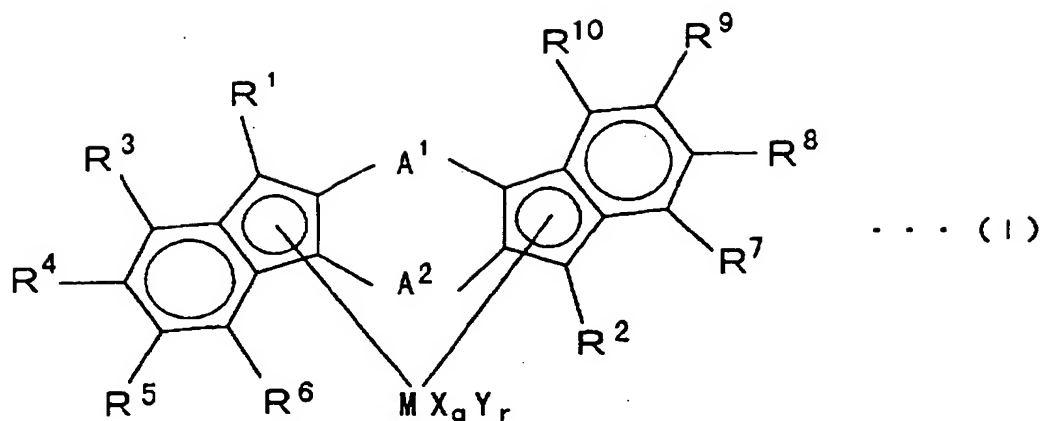
本発明は、上記したようなオレフィン類重合用触媒として有用な二重架橋型配位子を有する新規な遷移金属化合物、該遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物からなるオレフィン類重合用触媒及びオレフィン系重合体の製造方法である。以下、本発明の遷移金属化合物 [I]、該遷移金属化合物及び該遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物を接触させてなるオレフィン重合用触媒 [II] 及びオレフィン系重合体の製造方法 [III] について詳細に説明する。

[I] 遷移金属化合物

本発明の遷移金属化合物は下記一般式 (I) で表される構造を有する二重架橋型の周期律表第 3 ～ 1 0 族またはランタノイド系列の遷移金属化合物である。

【0 0 1 1】

【化 3】



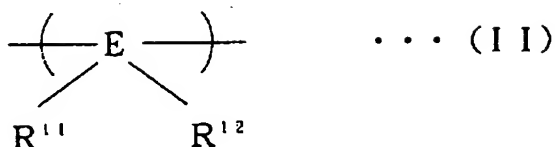
【0012】

〔式中、 $A^1, A^2$  はそれぞれ第14族 (C, Si, Ge, Sn) からなる架橋基を示しそれらは互いに同一でも異なってもよい。Xは $\sigma$ 結合性または $\pi$ 結合性の配位子を示し、Xが複数ある場合には複数のXは同じでも異なってもよい。Yはルイス塩基を示しYが複数ある場合、複数のYは同じでも異なってもよい。またYは他のYやXと架橋していてもよい。qは1~5の整数で〔(Mの原子価) - 2〕を示し、rは0~3の整数である。 $R^1 \sim R^{10}$ はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20の炭化水素基、珪素含有基またはヘテロ原子含有基を示す。Mは周期律表第3~10族またはランタノイド系列の金属元素である。〕

前記一般式 (I) において $A^1, A^2$  はそれぞれ第14族 (C, Si, Ge, Sn) からなる架橋基を示しそれらは互いに同一でも異なってもよい。 $A^1, A^2$  としては、例えば下記一般式 (II) で表される架橋基が挙げられる。

【0013】

【化 4】



【0014】

(EはC, Si, Ge, Snを示し、R<sup>11</sup>及びR<sup>12</sup>はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基または炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基でそれらは互いに同一でも異なっても良く、また互いに結合して環を形成していてもよい。)

一般式 (I I) におけるハロゲン原子としては、塩素原子、フッ素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。炭素数1～20の炭化水素基としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基などのアルキル基や、ビニル基、プロペニル基、シクロヘキセニル基などのアルケニル基；ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基などのアリールアルキル基；フェニル基、トリル基、ジメチルフェニル基、トリメチルフェニル基、エチルフェニル基、プロピルフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、メチルナフチル基、アントラセニル基、フェナントニル基などのアリール基が挙げられる。なかでもメチル基、エチル基、プロピル基などのアルキル基やフェニル基などのアリール基が好ましい。炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基としては、前記炭化水素基にハロゲン原子が置換したハロゲン化炭化水素基が挙げられる。なかでもトリフルオロメチル基、トリクロロメチル基などハロゲン化アルキル基が好ましい。

【0015】

一般式 (I I) における炭素原子からなる架橋基の具体例としては、メチレン基、エチリデン基、プロピリデン基、イソプロピリデン基、シクロヘキシリデン基等のアルキリデン基；1, 1-シクロヘキシレン基、ビニリデン基が挙げられ

る。珪素原子からなる架橋基の具体例としては、メチルシリレン基、ジメチルシリレン基、ジエチルシリレン基、ジ（*n*-プロピル）シリレン基、ジ（*i*-プロピル）シリレン基、ジ（シクロヘキシル）シリレン等のアルキルシリレン基；メチルフェニルシリレン基、エチルフェニルシリレン基等のアルキルアリアルシリレン基；、ジフェニルシリレン基、ジ（*p*-トリル）シリレン基、ジ（*p*-クロロフェニル）シリレン基等のアリアルシリレン基が挙げられる。ゲルマニウム原子からなる架橋基の具体例としては、前記珪素原子からなる架橋基の珪素原子をゲルマニウム原子に置換したゲルミレン基が挙げられる。錫原子からなる架橋基の具体例としては、前記珪素原子からなる架橋基の珪素原子を錫原子に置換したスタニレン基が挙げられる。 $A^1, A^2$  としては、炭素原子からなる架橋基または珪素原子からなる架橋基が好ましい。

#### 【0016】

Xは $\sigma$ 結合性または $\pi$ 結合性の配位子であり、 $\sigma$ 結合性の配位子としてはハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリアルオキシ基、炭素数1～20のアミド基、炭素数1～20の珪素含有基、炭素数1～20のホスフィド基、炭素数1～20のスルフィド基、炭素数1～20のスルホキシド基及び炭素数1～20のアシル基などが挙げられ、なかでもハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基が好ましい。ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基の具体例としては、前記と同様である。炭素数1～20のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基、フェニルメトキシ基、フェニルエトキシ基等が挙げられる。炭素数6～20のアリアルオキシ基としては、フェノキシ基、メチルフェノキシ基、ジメチルフェノキシ基等が挙げられる。炭素数1～20のアミド基としては、ジメチルアミド基、ジエチルアミド基、ジプロピルアミド基、ジブチルアミド基、ジシクロヘキシルアミド基、メチルエチルアミド基等のアルキルアミド基や、ジビニルアミド基、ジプロペニルアミド基、ジシクロヘキセニルアミド基などのアルケニルアミド基；ジベンジルアミド基、フェニルエチルアミド基、フェニルプロピルアミド基などのアリアルアルキルアミド基；ジフェニルアミド基、ジナフチルアミド基などのアリアルアミド基が挙げられる。炭素数1～2

0の珪素含有基としては、メチルシリル基、フェニルシリル基などのモノ炭化水素置換シリル基；ジメチルシリル基、ジフェニルシリル基などのジ炭化水素置換シリル基；トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリプロピルシリル基、トリシクロヘキシルシリル基、トリフェニルシリル基、ジメチルフェニルシリル基、メチルジフェニルシリル基、トリトリルシリル基、トリナフチルシリル基などのトリ炭化水素置換シリル基；トリメチルシリルエーテル基などの炭化水素置換シリルエーテル基；トリメチルシリルメチル基などのケイ素置換アルキル基；トリメチルシリルフェニル基などのケイ素置換アリール基などが挙げられる。なかでもトリメチルシリルメチル基、フェニルジメチルシリルエチル基などが好ましい。炭素数1～20のスルフィド基としては、メチルスルフィド基、エチルスルフィド基、プロピルスルフィド基、ブチルスルフィド基、ヘキシルスルフィド基、シクロヘキシルスルフィド基、オクチルスルフィド基などのアルキルスルフィド基や、ビニルスルフィド基、プロペニルスルフィド基、シクロヘキセニルスルフィド基などのアルケニルスルフィド基；ベンジルスルフィド基、フェニルエチルスルフィド基、フェニルプロピルスルフィド基などのアリールアルキルスルフィド基；フェニルスルフィド基、トリルスルフィド基、ジメチルフェニルスルフィド基、トリメチルフェニルスルフィド基、エチルフェニルスルフィド基、プロピルフェニルスルフィド基、ビフェニルスルフィド基、ナフチルスルフィド基、メチルナフチルスルフィド基、アントラセニルスルフィド基、フェナントニルスルフィド基などのアリールスルフィド基が挙げられる。炭素数1～20のスルホキシド基としては、メチルスルホキシド基、エチルスルホキシド基、プロピルスルホキシド基、ブチルスルホキシド基、ヘキシルスルホキシド基、シクロヘキシルスルホキシド基、オクチルスルホキシド基などのアルキルスルホキシド基や、ビニルスルホキシド基、プロペニルスルホキシド基、シクロヘキセニルスルホキシド基などのアルケニルスルホキシド基；ベンジルスルホキシド基、フェニルエチルスルホキシド基、フェニルプロピルスルホキシド基などのアリールアルキルスルホキシド基；フェニルスルホキシド基、トリルスルホキシド基、ジメチルフェニルスルホキシド基、トリメチルフェニルスルホキシド基、エチルフェニルスルホキシド基、プロピルフェニルスルホキシド基、ビフェニルスルホキシド基

、ナフチルスルホキシド基、メチルナフチルスルホキシド基、アントラセニルスルホキシド基、フェナントニルスルホキシド基などのアリールスルホキシド基が挙げられる。炭素数1～20のアシル基としては、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、バレリル基、パルミトイル基、テアロイル基、オレオイル基等のアルキルアシル基、ベンゾイル基、トルオイル基、サリチロイル基、シンナモイル基、ナフトイル基、フタロイル基等のアリールアシル基、シュウ酸、マロン酸、コハク酸等のジカルボン酸からそれぞれ誘導されるオキサリル基、マロニル基、スクシニル基等が挙げられる。

## 【0017】

$\pi$ 結合性の配位子の具体例としては、炭素数4～20の共役ジエン結合を有する化合物、炭素数5～20の非共役ジエン結合を有する化合物などが挙げられる。炭素数4～20の共役ジエン結合を有する化合物としては、1,3-ブタジエン、イソプレン、クロロプレン、1,3-ヘプタジエン、1,3-ヘキサジエン、1,3,5-ヘキサトリエン、1,3,6-ヘプタトリエン、ジフェニルブタジエン等が挙げられる。炭素数5～20の非共役ジエン結合を有する化合物としては、1,4-ペンタジエン、1,5-ヘキサジエン等が挙げられる。

## 【0018】

Xに $\pi$ 結合性の配位子を導入すると活性が高くなるという特徴がある。

## 【0019】

Yはルイス塩基を示し、Yが複数ある場合、複数のYは同じでも異なってもよい。また、Yは他のYやXと架橋していてもよい。また場合によっては、Yは前記一般式(I)のシクロペンタジエニル環と架橋していてもよい。Yとしてはアミン、エーテル、ホスフィン、チオエーテルなどが挙げられる。アミンとしては、炭素数1～20のアミンが挙げられ、具体的には、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、シクロヘキシルアミン、メチルエチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジシクロヘキシルアミン、メチルエチルアミン等のアルキルアミンや、ビニルアミン、プロペニルアミン、シクロヘキセニルアミン、ジビニルアミン、ジプロペニルアミン、ジシクロヘキセニルアミンなどのアルケニルアミン；フェニルア

ミン、フェニルエチルアミン、フェニルプロピルアミンなどのアリールアルキルアミン；ジフェニルアミン、ジナフチルアミンなどのアリールアミンが挙げられる。エーテルとしては、メチルエーテル、エチルエーテル、プロピルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルエーテル、イソブチルエーテル、*n*-アミルエーテル、イソアミルエーテル等の脂肪族単一エーテル化合物；メチルエチルエーテル、メチルプロピルエーテル、メチルイソプロピルエーテル、メチル-*n*-アミルエーテル、メチルイソアミルエーテル、エチルプロピルエーテル、エチルイソプロピルエーテル、エチルブチルエーテル、エチルイソブチルエーテル、エチル-*n*-アミルエーテル、エチルイソアミルエーテル等の脂肪族混成エーテル化合物；ビニルエーテル、アリルエーテル、メチルビニルエーテル、メチルアリルエーテル、エチルビニルエーテル、エチルアリルエーテル等の脂肪族不飽和エーテル化合物；アニソール、フェネトール、フェニルエーテル、ベンジルエーテル、フェニルベンジルエーテル、 $\alpha$ -ナフチルエーテル、 $\beta$ -ナフチルエーテル等の芳香族エーテル化合物、酸化エチレン、酸化プロピレン、酸化トリメチレン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジオキサン等の環式エーテル化合物が挙げられる。ホスフィンとしては、炭素数 1 ~ 20 のホスフィンが挙げられる。具体的には、メチルホスフィン、エチルホスフィン、プロピルホスフィン、ブチルホスフィン、ヘキシルホスフィン、シクロヘキシルホスフィン、オクチルホスフィンなどのモノ炭化水素置換ホスフィン；ジメチルホスフィン、ジエチルホスフィン、ジプロピルホスフィン、ジブチルホスフィン、ジヘキシルホスフィン、ジシクロヘキシルホスフィン、ジオクチルホスフィンなどのジ炭化水素置換ホスフィン；トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリプロピルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリヘキシルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリオクチルホスフィンなどのトリ炭化水素置換ホスフィン等のアルキルホスフィンや、ビニルホスフィン、プロペニルホスフィン、シクロヘキセニルホスフィンなどのモノアルケニルホスフィンやホスフィンの水素原子をアルケニルが 2 個置換したジアルケニルホスフィン；ホスフィンの水素原子をアルケニルが 3 個置換したトリアルケニルホスフィン；ベンジルホスフィン、フェニルエチルホスフィン、フェニルプロピルホスフィンなどのアリールアルキルホスフィン



；ホスフィンの水素原子をアリールまたはアルケニルが3個置換したジアリールアルキルホスフィンまたはアリールジアルキルホスフィン；フェニルホスフィン、トリルホスフィン、ジメチルフェニルホスフィン、トリメチルフェニルホスフィン、エチルフェニルホスフィン、プロピルフェニルホスフィン、ビフェニルホスフィン、ナフチルホスフィン、メチルナフチルホスフィン、アントラセニルホスフィン、フェナントニルホスフィン；ホスフィンの水素原子をアルキルアリールが2個置換したジ（アルキルアリール）ホスフィン；ホスフィンの水素原子をアルキルアリールが3個置換したトリ（アルキルアリール）ホスフィンなどのアリールホスフィンが挙げられる。チオエーテルとしては、前記のスルフィドが挙げられる。

## 【0020】

$R^1 \sim R^{10}$ はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、珪素含有基またはヘテロ原子含有基を示し、ハロゲン原子としては、塩素原子、フッ素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。炭素数1～20の炭化水素基としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基などのアルキル基や、フェニル基、ナフチル基などのアリール基；ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基などのアリールアルキル基；トリル基、キシリル基などのアルキルアリール基などが挙げられる。珪素含有基としては、炭素数1～20の珪素含有基が挙げられ、具体的には、トリメチルシリル基、トリメチルシリルメチル基、トリフェニルシリル基等が挙げられる。ヘテロ原子含有基としては、炭素数1～20のヘテロ原子含有基が挙げられ、具体的には、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジフェニルアミノ基などの窒素含有基や、フェニルスルフィド基、メチルスルフィド基等の硫黄含有基；ジメチルホスフィノ基、ジフェニルホスフィノ基などの燐含有基；メトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基などの酸素含有基などが挙げられる。なかでも、 $R^1$  及び  $R^2$  としてはハロゲン、酸素、珪素等のヘテロ原子を含有する基が重合活性が高く好ましい。 $R^3 \sim R^{10}$ としては、水素原子または炭素数1～20の炭化水素基が好ましい。

## 【0021】

Mは周期律表第3～10族またはランタノイド系列の金属元素を示し、具体例を例示すれば、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、クロム、マンガン、ニッケル、コバルト、パラジウムおよびランタノイド系金属などが挙げられる。Mとしては、周期律表第4族の金属元素が活性が高くなるので好ましい。

【0022】

前記一般式(I)で表される遷移金属化合物の好ましい一典型例を挙げれば、  
〔式中、 $A^1, A^2$  はそれぞれ炭素原子または珪素原子からなる架橋基を示しそれらは互いに同一でも異なってもよい。Xは $\sigma$ 結合性または $\pi$ 結合性の配位子を示し、Xが複数ある場合には複数のXは同じでも異なってもよい。Yはルイス塩基を示しYが複数ある場合、複数のYは同じでも異なってもよい。またYは他のYやXと架橋していてもよい。qは1～5の整数で〔(Mの原子価) - 2〕を示し、rは0～3の整数である。 $R^1$  及び $R^2$  はハロゲン、酸素、珪素等のヘテロ原子を含有する基を示し、 $R^3 \sim R^{10}$ は水素原子または炭素数1～20の炭化水素基を示す。Mは周期律表第4族の金属元素である。〕が挙げられる。

【0023】

前記一般式(I)で表される遷移金属化合物の具体例として周期律表第4族の例を示せば、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) ビス(インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) ビス(3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) ビス(3-エチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) ビス(3-イソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) ビス(3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) ビス(3-ブチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) ビス(4-メチルインデニル) ジルコニ

ウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) ビス (4, 7-ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) ビス (5, 6-ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) ビス (3-エトキシメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) ビス (3-エトキシエチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) ビス (3-メトキシメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) ビス (3-メトキシエチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-フェニルメチルシリレン) (2, 1'-フェニルメチルシリレン) ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-フェニルメチルシリレン) (2, 1'-フェニルメチルシリレン) ビス (3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、

(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-イソプロピリデン) ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-イソプロピリデン) ビス (3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-イソプロピリデン) ビス (3-イソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-イソプロピリデン) ビス (3-n-ブチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-イソプロピリデン) ビス (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-イソプロピリデン) ビス (3-トリメチルシリルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-イソプロピリデン) ビス (3-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-メチレン) ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-メチレン) ビス (3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-メチレン) ビス (3-イソプロ

ピルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-メチレン) ビス (3-n-ブチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-メチレン) ビス (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-メチレン) ビス (3-トリメチルシリルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジフェニルシリレン) (2, 1'-メチレン) ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジフェニルシリレン) (2, 1'-メチレン) ビス (3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジフェニルシリレン) (2, 1'-メチレン) ビス (3-n-ブチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジフェニルシリレン) (2, 1'-メチレン) ビス (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジフェニルシリレン) (2, 1'-メチレン) ビス (3-トリメチルシリルインデニル) ジルコニウムジクロリド等、及びこれらの化合物におけるジルコニウムをチタンまたはハフニウムに置換したものを挙げることができるがこれらに限定されるものではない。また4族以外の他の族またはランタノイド系列の金属元素の類似化合物であってもよい。好ましくは、周期律表第4族の遷移金属化合物であり、中でもジルコニウムの化合物が好ましい。

#### [I I] オレフィン重合用触媒

本発明のオレフィン重合用触媒は、(A) 前記の一般式 (I) で表される周期律表第3~10族またはランタノイド系列の遷移金属化合物及び (B) 該 (A) 成分の遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物及び必要に応じて (C) 有機アルミニウム化合物からなる。

#### 【0024】

本発明の重合用触媒においては、(A) 成分と (B) 該 (A) 成分の遷移金属化合物又はその派生物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物が用いられる。

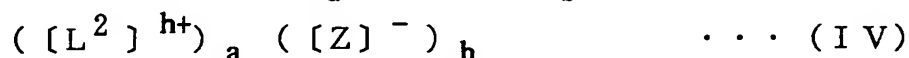
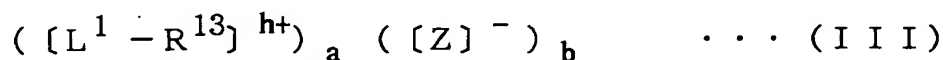
#### 【0025】

この (B) 成分としては、(B-1) (A) 成分の遷移金属化合物と反応して

イオン性の錯体を形成するイオン性化合物、(B-2) アルミノキサンまたは (B-3) ルイス酸を、重合活性が高く、触媒コストを低減できる点から好ましく挙げる事ができる。

【0026】

上記 (B-1) 成分としては、前記 (A) 成分の遷移金属化合物と反応して、イオン性の錯体を形成するイオン性化合物であれば、いずれのものでも使用できるが、特に効率的に重合活性点を形成できるなどの点から、次の一般式 (III), (IV)



(ただし、 $L^2$  は  $M^1$ ,  $R^{14}R^{15}M^2$ ,  $R^{16}_3C$  又は  $R^{17}M^2$  である。)

[(III), (IV) 式中、 $L^1$  はルイス塩基、 $[Z]^-$  は、非配位性アニオン  $[Z^1]^-$  又は  $[Z^2]^-$ 、ここで  $[Z^1]^-$  は複数の基が元素に結合したアニオンすなわち  $[M^3 G^1 G^2 \cdots G^f]$  (ここで、 $M^3$  は周期律表第 5~15 族元素、好ましくは周期律表第 13~15 族元素を示す。 $G^1 \sim G^f$  はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1~20 のアルキル基、炭素数 2~40 のジアルキルアミノ基、炭素数 1~20 のアルコキシ基、炭素数 6~20 のアリアル基、炭素数 6~20 のアリアルオキシ基、炭素数 7~40 のアルキルアリアル基、炭素数 7~40 のアリアルアルキル基、炭素数 1~20 のハロゲン置換炭化水素基、炭素数 1~20 のアシルオキシ基、有機メタロイド基、又は炭素数 2~20 のヘテロ原子含有炭化水素基を示す。 $G^1 \sim G^f$  のうち 2 つ以上が環を形成していてもよい。 $f$  は [(中心金属  $M^3$  の原子価) + 1] の整数を示す。)、 $[Z^2]^-$  は、酸解離定数の逆数の対数 (pKa) が -10 以下のブレンステッド酸単独又はブレンステッド酸及びルイス酸の組合わせの共役塩基、あるいは一般的に超強酸と定義される酸の共役塩基を示す。また、ルイス塩基が配位していてもよい。また、 $R^{13}$  は水素原子、炭素数 1~20 のアルキル基、炭素数 6~20 のアリアル基、アルキルアリアル基又はアリアルアルキル基を示し、 $R^{14}$  及び  $R^{15}$  はそれぞれシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、フルオレニル基又は置換フルオレニル基、 $R^{16}$  は炭素

数 1 ~ 2 0 のアルキル基, アリール基, アルキルアリール基又はアリールアルキル基を示す。R<sup>17</sup> はテトラフェニルポルフィリン, フタロシアニンなどの大環状配位子を示す。h は  $[L^1 - R^{13}]$ ,  $[L^2]$  のイオン価数で 1 ~ 3 の整数、a は 1 以上の整数、b = (h × a) である。M<sup>1</sup> は、周期律表第 1 ~ 3、1 1 ~ 1 3、1 7 族元素を含むものであり、M<sup>2</sup> は、周期律表第 7 ~ 1 2 族元素を示す。] で表されるものを好適に使用することができる。

【0 0 2 7】

ここで、L<sup>1</sup> の具体例としては、アンモニア、メチルアミン、アニリン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、N-メチルアニリン、ジフェニルアミン、N, N-ジメチルアニリン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-ブチルアミン、メチルジフェニルアミン、ピリジン、p-ブロモ-N, N-ジメチルアニリン、p-ニトロ-N, N-ジメチルアニリンなどのアミン類、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルホスフィンなどのホスフィン類、テトラヒドロチオフェンなどのチオエーテル類、安息香酸エチルなどのエステル類、アセトニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル類などを挙げることができる。

【0 0 2 8】

R<sup>13</sup> の具体例としては水素、メチル基、エチル基、ベンジル基、トリチル基などを挙げることができ、R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup> の具体例としては、シクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基などを挙げることができる。R<sup>16</sup> の具体例としては、フェニル基、p-トリル基、p-メトキシフェニル基などを挙げることができ、R<sup>17</sup> の具体例としてはテトラフェニルポルフィン、フタロシアニン、アリル、メタリルなどを挙げることができる。また、M<sup>1</sup> の具体例としては、Li, Na, K, Ag, Cu, Br, I, I<sub>3</sub>などを挙げることができ、M<sup>2</sup> の具体例としては、Mn, Fe, Co, Ni, Znなどを挙げることができる。

【0 0 2 9】

また、 $[Z^1]^-$ 、すなわち  $[M^3 G^1 G^2 \cdots G^f]$  において、M<sup>3</sup> の具体例としては B, Al, Si, P, As, Sb など、好ましくは B 及び Al が挙

げられる。また、 $G^1$ ,  $G^2 \sim G^f$  の具体例としては、ジアルキルアミノ基としてジメチルアミノ基, ジエチルアミノ基など、アルコキシ基若しくはアリアルオキシ基としてメトキシ基, エトキシ基,  $n$ -ブトキシ基, フェノキシ基など、炭化水素基としてメチル基, エチル基,  $n$ -プロピル基, イソプロピル基,  $n$ -ブチル基, イソブチル基,  $n$ -オクチル基,  $n$ -エイコシル基, フェニル基,  $p$ -トリル基, ベンジル基, 4- $t$ -ブチルフェニル基, 3, 5-ジメチルフェニル基など、ハロゲン原子としてフッ素, 塩素, 臭素, ヨウ素, ヘテロ原子含有炭化水素基として $p$ -フルオロフェニル基, 3, 5-ジフルオロフェニル基, ペンタクロロフェニル基, 3, 4, 5-トリフルオロフェニル基, ペンタフルオロフェニル基, 3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基, ビス(トリメチルシリル)メチル基など、有機メタロイド基としてペンタメチルアンチモン基、トリメチルシリル基, トリメチルゲルミル基, ジフェニルアルシン基, ジシクロヘキシルアンチモン基, ジフェニル硼素などが挙げられる。

#### 【0030】

また、非配位性のアニオンすなわち  $pK_a$  が -10 以下のブレンステッド酸単独又はブレンステッド酸及びルイス酸の組合わせの共役塩基  $[Z^2]^-$  の具体例としてはトリフルオロメタンスルホン酸アニオン  $(CF_3SO_3)^-$ , ビス(トリフルオロメタンスルホンニル)メチルアニオン, ビス(トリフルオロメタンスルホンニル)ベンジルアニオン, ビス(トリフルオロメタンスルホンニル)アミド, 過塩素酸アニオン  $(ClO_4)^-$ , トリフルオロ酢酸アニオン  $(CF_3CO_2)^-$ , ヘキサフルオロアンチモンアニオン  $(SbF_6)^-$ , フルオロスルホン酸アニオン  $(FSO_3)^-$ , クロロスルホン酸アニオン  $(ClSO_3)^-$ , フルオロスルホン酸アニオン/5-フッ化アンチモン  $(FSO_3/SbF_5)^-$ , フルオロスルホン酸アニオン/5-フッ化砒素  $(FSO_3/AsF_5)^-$ , トリフルオロメタンスルホン酸/5-フッ化アンチモン  $(CF_3SO_3/SbF_5)^-$  などを挙げるができる。

#### 【0031】

このような前記 (A) 成分の遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成するイオン性化合物、すなわち (B-1) 成分化合物の具体例としては、テトラ

フェニル硼酸トリエチルアンモニウム, テトラフェニル硼酸トリ-*n*-ブチルアンモニウム, テトラフェニル硼酸トリメチルアンモニウム, テトラフェニル硼酸テトラエチルアンモニウム, テトラフェニル硼酸メチル(トリ-*n*-ブチル)アンモニウム, テトラフェニル硼酸ベンジル(トリ-*n*-ブチル)アンモニウム, テトラフェニル硼酸ジメチルジフェニルアンモニウム, テトラフェニル硼酸トリフェニル(メチル)アンモニウム, テトラフェニル硼酸トリメチルアニリニウム, テトラフェニル硼酸メチルピリジニウム, テトラフェニル硼酸ベンジルピリジニウム, テトラフェニル硼酸メチル(2-シアノピリジニウム), テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリエチルアンモニウム, テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリ-*n*-ブチルアンモニウム, テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリフェニルアンモニウム, テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸テトラ-*n*-ブチルアンモニウム, テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸テトラエチルアンモニウム, テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ベンジル(トリ-*n*-ブチル)アンモニウム, テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸メチルジフェニルアンモニウム, テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリフェニル(メチル)アンモニウム, テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸メチルアニリニウム, テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ジメチルアニリニウム, テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリメチルアニリニウム, テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸メチルピリジニウム, テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ベンジルピリジニウム, テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸メチル(2-シアノピリジニウム), テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ベンジル(2-シアノピリジニウム), テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸メチル(4-シアノピリジニウム), テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリフェニルホスホニウム, テトラキス[ビス(3,5-ジトリフルオロメチル)フェニル]硼酸ジメチルアニリニウム, テトラフェニル硼酸フェロセニウム, テトラフェニル硼酸銀, テトラフェニル硼酸トリチル, テトラフェニル硼酸テトラフェニルボルフィリンマンガ, テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸フェロセニウム, テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸(1,1'-ジメチルフェロセニウム), テト



ラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸デカメチルフェロセニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸銀、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリチル，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸リチウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸ナトリウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸テトラフェニルポルフィリンマンガン，テトラフルオロ硼酸銀，ヘキサフルオロリン酸銀，ヘキサフルオロ砒素酸銀，過塩素酸銀，トリフルオロ酢酸銀，トリフルオロメタンスルホン酸銀などを挙げるができる。

【0032】

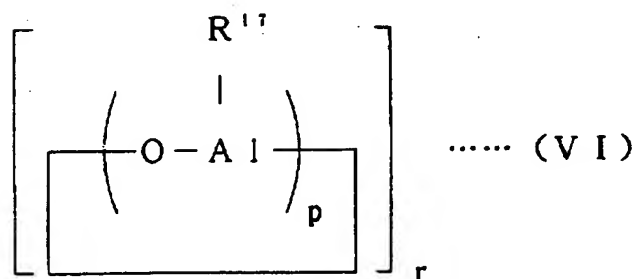
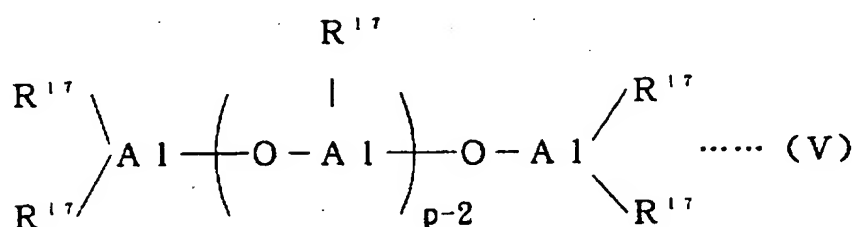
この（B-1）成分である、該（A）成分の遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成するイオン性化合物は一種用いてもよく、また二種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0033】

一方、（B-2）成分のアルミノキサンとしては、下記一般式（V）で示される鎖状アルミノキサン、及び一般式（VI）で示される環状アルミノキサンを挙げるができる。

【0034】

【化5】



【0035】

(式中、 $R^{17}$ は、それぞれ炭素数1～20、好ましくは1～8のアルキル基を示し、それらは同じであっても異なってもよい。また、 $p$ は $2 < p \leq 50$ 、 $r$ は $1 < r \leq 50$ の整数である。)

具体的には、メチルアルミノキサン、エチルアルミノキサン、イソブチルアルミノキサン等のアルミノキサン等が挙げられる。

【0036】

前記アルミノキサンの製造法としては、アルキルアルミニウムと水などの縮合剤とを接触させる方法が挙げられるが、その手段については特に限定はなく、公知の方法に準じて反応させればよい。例えば有機アルミニウム化合物を有機溶剤に溶解しておき、これを水と接触させる方法、重合時に当初有機アルミニウム化合物を加えておき、後に水を添加する方法、金属塩などに含有されている結晶水、無機物や有機物への吸着水を有機アルミニウム化合物と反応させる方法、テトラアルキルジアルミノキサンにトリアルキルアルミニウムを反応させ、さらに水を反応させる方法などがある。なお、アルミノキサンとしては、トルエン不溶性のものであってもよい。

【0037】

これらのアルミノキサンは一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0038】

(B-3) 成分のルイス酸については特に制限はなく、有機化合物でも固体状無機化合物でもよい。有機化合物としては、硼素化合物やアルミニウム化合物などが、無機化合物としてはマグネシウム化合物、アルミニウム化合物などが効率的に活性点を形成できる点から好ましく用いられる。該アルミニウム化合物としては例えばビス(2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシ)アルミニウムメチル、(1, 1-ビス-2-ナフトキシ)アルミニウムメチルなどが、マグネシウム化合物としては例えば塩化マグネシウム、ジエトキシマグネシウムなどが、アルミニウム化合物としては酸化アルミニウム、塩化アルミニウムなどが、硼素化合物としては例えばトリフェニル硼素、トリス(ペンタフルオロフェニル)

硼素, トリス〔3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル〕硼素, トリス〔(4-フルオロメチル)フェニル〕硼素, トリメチル硼素, トリエチル硼素, トリー $n$ -ブチル硼素, トリス(フルオロメチル)硼素, トリス(ペンタフルオロエチル)硼素, トリス(ノナフルオロブチル)硼素, トリス(2, 4, 6-トリフルオロフェニル)硼素, トリス(3, 5-ジフルオロ)硼素, トリス〔3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル〕硼素, ビス(ペンタフルオロフェニル)フルオロ硼素, ジフェニルフルオロ硼素, ビス(ペンタフルオロフェニル)クロロ硼素, ジメチルフルオロ硼素, ジエチルフルオロ硼素, ジー $n$ -ブチルフルオロ硼素, ペンタフルオロフェニルジフルオロ硼素, フェニルジフルオロ硼素, ペンタフルオロフェニルジクロロ硼素, メチルジフルオロ硼素, エチルジフルオロ硼素,  $n$ -ブチルジフルオロ硼素などが挙げられる。

## 【0039】

これらのルイス酸は一種用いてもよく、また二種以上を組み合わせて用いてもよい。

## 【0040】

本発明の重合用触媒における(A)触媒成分と(B)触媒成分との使用割合は、(B)触媒成分として(B-1)化合物を用いた場合には、モル比で好ましくは10:1~1:100、より好ましくは2:1~1:10の範囲が望ましく、上記範囲を逸脱する場合は、単位重量ポリマーあたりの触媒コストが高くなり、実用的でない。また(B-2)化合物を用いた場合には、モル比で好ましくは1:1~1:1000000、より好ましくは1:10~1:10000の範囲が望ましい。この範囲を逸脱する場合は単位重量ポリマーあたりの触媒コストが高くなり、実用的でない。

## 【0041】

前記(A)触媒成分と(B-3)触媒成分との使用割合は、モル比で、好ましくは10:1~1:2000、より好ましくは5:1~1:1000、さらに好ましくは2:1~1:500の範囲が望ましく、この範囲を逸脱する場合は単位重量ポリマーあたりの触媒コストが高くなり、実用的でない。また、触媒成分(B)としては(B-1), (B-2), (B-3)などを単独または二種以上組

み合わせて用いることもできる。

【0042】

本発明の重合用触媒は、前記の（A）成分及び（B）成分を主成分として含有するものであってもよいし、また、（A）成分、（B）成分及び（C）有機アルミニウム化合物を主成分として含有するものであってもよい。

【0043】

ここで、（C）成分の有機アルミニウム化合物としては、一般式（VII）



（式中、 $R^{18}$ は炭素数1～10のアルキル基、Qは水素原子、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリール基又はハロゲン原子を示し、 $v$ は1～3の実数である）で示される化合物が用いられる。

【0044】

前記一般式（VII）で示される化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、ジメチルアルミニウムフルオリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムヒドリド、エチルアルミニウムセスキクロリド等が挙げられる。

【0045】

これらの有機アルミニウム化合物は一種用いてもよく、二種以上を組合せて用いてもよい。

【0046】

前記（A）触媒成分と（C）触媒成分との使用割合は、モル比で好ましくは1：1～1：10000、より好ましくは1：5～1：2000、さらに好ましくは1：10ないし1：1000の範囲が望ましい。該（C）触媒成分を用いることにより、遷移金属当たりの重合活性を向上させることができるが、あまり多い場合、特に上記範囲を逸脱する時は有機アルミニウム化合物が無駄になるとともに、重合体中に多量に残存し、また少ない場合は十分な触媒活性が得られず、好ましくない場合がある。

## 【0047】

また、本発明においては各成分接触に際し、または接触後、ポリエチレン、ポリプロピレン等の重合体、シリカ、アルミナ等の無機酸化物を共存または接触させてもよい。担体に担持するにあたっては、ポリマー上に担持するのが好ましく、このような担体ポリマーとしては、その粒径は $1 \sim 300 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 200 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $20 \sim 100 \mu\text{m}$ である。この粒径が $1 \mu\text{m}$ よりも小さいと重合体中の微粉が増大し、 $300 \mu\text{m}$ を超えるものであると重合体中の粗大粒子が増大し、高密度の低下や製造工程でのホッパーのつまりの原因となる。この場合の担体の比表面積は、 $1 \sim 1,000 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $50 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、細孔容積は $0.1 \sim 5 \text{ m}^3/\text{g}$ 、好ましくは $0.3 \sim 3 \text{ m}^3/\text{g}$ である。

## 【0048】

接触は、窒素等の不活性気体中、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、トルエン、キシレン等の炭化水素中で行なってもよい。各成分の添加または接触は、重合温度下で行うことができることはもちろん、 $-30^\circ\text{C} \sim$ 各溶媒の沸点、特に室温から溶媒の沸点の間で行なうのが好ましい。

## 【III】オレフィン重合体の製造方法

本発明のオレフィン重合体の製造方法は前記(A)成分の一般式(I)で表される周期律表第3～10族またはランタノイド系列の遷移金属化合物、(B)該(A)成分の遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物及び必要に応じて(C)有機アルミニウム化合物を接触してなるオレフィン重合用触媒の存在下、オレフィンを単独重合または共重合させることを特徴とする重合体の製造方法である。なお、(C)有機アルミニウム化合物としては、前記一般式(VII)で表される化合物が用いられるが、好ましくは、トリアルキルアルミニウム化合物である。中でも、トリメチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムが好ましい。本発明のオレフィン重合体の製造方法においては、(C)有機アルミニウム化合物は予め(A)成分及び/又は(B)成分と接触させて用いてもよいし、反応器中に(C)成分を投入しておき(A)成分、(B)成分と接触させて用いてもよい。(C)成分の用いる量は前記のオレフィン重合用触媒と

同様である。本発明のオレフィン重合体の製造方法によると、上述した重合用触媒を用いて、オレフィン類の単独重合、またはオレフィンと他のオレフィン類及び／または他の単量体との共重合（つまり、異種のオレフィン類相互との共重合、オレフィン類と他の単量体との共重合、或いは異種のオレフィン類相互と他の単量体との共重合）を好適に行うことができる。

# 【 0 0 4 9 】

該オレフィン類については特に制限はないが、炭素数 2 ～ 2 0 の  $\alpha$ -オレフィンが好ましい。この  $\alpha$ -オレフィンとしては、例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノン、1-デセン、4-フェニル-1-ブテン、6-フェニル-1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、5-メチル-1-ヘキセン、3, 3-ジメチル-1-ペンテン、3, 4-ジメチル-1-ペンテン、4, 4-ジメチル-1-ペンテン、ビニルシクロヘキサン等の  $\alpha$ -オレフィン類、1, 3-ブタジエン、1, 4-ペンタジエン、1, 5-ヘキサジエン等のジエン類、ヘキサフルオロプロペン、テトラフルオロエチレン、2-フルオロプロペン、フルオロエチレン、1, 1-ジフルオロエチレン、3-フルオロプロペン、トリフルオロエチレン、3, 4-ジクロロ-1-ブテン等のハロゲン置換  $\alpha$ -オレフィン、シクロペンテン、シクロヘキセン、ノルボルネン、5-メチルノルボルネン、5-エチルノルボルネン、5-プロピルノルボルネン、5, 6-ジメチルノルボルネン、5-ベンジルノルボルネン等の環状オレフィン類、スチレン系としては、スチレン、p-メチルスチレン、p-エチルスチレン、p-プロピルスチレン、p-イソプロピルスチレン、p-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-フェニルスチレン、o-メチルスチレン、o-エチルスチレン、o-プロピルスチレン、o-イソプロピルスチレン、m-メチルスチレン、m-エチルスチレン、m-イソプロピルスチレン、m-ブチルスチレン、メシチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、2, 5-ジメチルスチレン、3, 5-ジメチルスチレン等のアルキルスチレン類、p-メトキシスチレン、o-メトキシスチレン、m-メトキシスチレン等のアルコキシスチレン類、p-クロロスチレン、m-クロロスチレン、

o-クロロスチレン、p-ブロモスチレン、m-ブロモスチレン、o-ブロモスチレン、p-フルオロスチレン、m-フルオロスチレン、o-フルオロスチレン、o-メチル-p-フルオロスチレン等のハロゲン化スチレン、更にはトリメチルシリルスチレン、ビニル安息香酸エステル、ジビニルベンゼン等が挙げられる。また、上述した他のオレフィン類についても、上記オレフィン類の中から適宜選定すれば良い。

## 【0050】

本発明においては、上記オレフィン類は一種用いてもよいし、二種以上を組み合わせてもよい。二種以上のオレフィンの共重合を行う場合、上記オレフィン類を任意に組み合わせることができる。

## 【0051】

また、本発明においては、上記オレフィン類と他の単量体とを共重合させてもよく、この際用いられる他の単量体としては、例えばブタジエン、イソプレン、1,4-ペンタジエン、1,5-ヘキサジエンなどの鎖状ジオレフィン類、ノルボルネン、1,4,5,8-ジメタノー-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2-ノルボルネン等の多環状オレフィン類、ノルボルナジエン、5-エチリデンノルボルネン、5-ビニルノルボルネン、ジシクロペンタジエンなどの環状ジオレフィン類、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチルなどの不飽和エステル類などを挙げる事ができる。

## 【0052】

本発明においては、このオレフィン類として、特にプロピレンが好適である。また、オレフィン類を重合させる方法については特に制限はなく、スラリー重合法、溶液重合法、気相重合法、塊状重合法、懸濁重合法など、任意の重合法を採用する事ができる。

## 【0053】

重合溶媒を用いる場合には、その溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、シクロヘキサン、塩化メチレン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、クロロベンゼン等の炭化水素類やハロゲン化炭化水素類などが挙げられる。これらは一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ

用いてもよい。また、重合に用いるモノマーもその種類によっては使用することができる。

【0054】

また、重合反応における触媒の使用量は、溶媒 1 リットル当たり、[A] 成分が、通常 0.5～100 マイクロモル、好ましくは 2～25 マイクロモルの範囲になるように選ぶのが重合活性および反応器効率の面から有利である。

【0055】

重合条件については、圧力は、通常、常圧～2000 kg/cm<sup>2</sup> G の範囲が選択される。また、反応温度は、通常 -50℃～250℃ の範囲である。重合体の分子量の調節方法としては、各触媒成分の種類、使用量、重合温度の選択および水素の導入などが挙げられる。

【0056】

さらに、本発明におけるオレフィンの重合時には、上記触媒を用いて予備重合を行うことができる。この予備重合は、固体触媒成分に少量のオレフィンを接触させて行うことができ、この場合の反応温度は、-20～100℃、好ましくは -10～70℃、特に好ましくは 0～50℃ である。また、この予備重合に際して用いる溶媒としては、不活性炭化水素、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、モノマーが用いられるが、特に脂肪族炭化水素が好ましい。この予備重合を無溶媒で行うこともできる。また、予備重合生成物は、その極限粘度  $[\eta]$  (135℃、デカリン中での測定) が 0.2 デシリットル/g、好ましくは 0.5 デシリットル/g 以上となるように行うのがよく、触媒中の遷移金属成分 1 ミリモルあたりの予備重合生成物の量が、1～10,000 g、好ましくは 10～1,000 g となるように条件を調整することが好ましい。

【0057】

【実施例】

次に本発明について実施例を用いて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら制限されるものではない。

(製造例 1) (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス(インデン) の合成



窒素気流下、1 L 三つ口フラスコに THF 50 mL と Mg 2.5 g (41 mmol) を加える。ここに 1, 2-ジブromoエタン 0.1 mL を加え攪拌し Mg を活性化する。30 分攪拌後、溶媒を抜き出し、新たに THF 50 mL を添加する。ここに 2-ブromoインデン 5.0 g (25.6 mmol) の THF (200 mL) 溶液を 2 時間かけて滴下する。滴下終了後、室温で 2 時間攪拌した後、 $-78^{\circ}\text{C}$  に冷却しジクロロジメチルシラン 3.1 mL (25.6 mmol) の THF (100 mL) 溶液を 1 時間で滴下する。15 時間攪拌後、溶媒を留去する。残渣をヘキサン 200 mL で抽出した後、溶媒を留去することにより 2-クロロメチルシリルインデンを 6.6 g (24.2 mmol) 得た。(収率 94%)

窒素気流下、1 L 三つ口フラスコに THF 400 mL と 2-クロロメチルシリルインデン 8 g を加え  $-78^{\circ}\text{C}$  に冷却する。ここへ LiN(トリメチルシリル)<sub>2</sub> の THF 溶液 (1.0 M) を 38.5 mL (38.5 mmol) 滴下する。室温で 15 時間攪拌後溶媒を留去しヘキサン 300 mL で抽出する。溶媒を留去することにより (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス(インデン) 2.2 g (6.4 mmol) 得た。(収率 33.4%)

$^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) による測定の結果は、:  $\delta$  -0.69, 0.73 (12 H, ジメチルシリレン), 3.66 (4 H,  $-\text{CH}_2-$ ), 7.17 (8 H, Ar-H) であった。

【実施例 1】 (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス(インデニル) ジルコニウムジクロライドの合成

シュレンク瓶に前記で得られた (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス(インデン) 2.2 g (6.4 mmol) とエーテル 100 mL を入れる。 $-78^{\circ}\text{C}$  に冷却し  $n\text{-BuLi}$  (ヘキサン溶液 1.6 M) を 9.6 mL (15.4 mmol) 加えた後、室温で 12 時間攪拌する。溶媒を留去し得られた固体をヘキサン 20 mL で洗浄することによりリチウム塩を定量的に得る。このリチウム塩をトルエン 100 mL に溶解する。別のシュレンク瓶に四塩化ジルコニウム 1.5 g (6.4 mmol) とトルエン 100 mL を加える。500 mL 三つ口フラスコにトルエン 100 mL を加え  $0^{\circ}\text{C}$  に冷却する。これにリチウム塩と四塩化ジルコニウムを攪拌しながらキャヌラーを用い 1 時間か

けて等量づつ滴下する。滴下終了後、室温で一晩攪拌する。溶液をろ過し、ろ液の溶媒を留去する。得られた固体をジクロロメタンより再結晶化することにより (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロライドを 1.2 g (2.4 mmol) 得た。(収率 37%)

$^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) による測定の結果は、:  $\delta$  0.85, 1.08 (12 H, ジメチルシリレン), 7.18 (2 H,  $-\text{CH}-$ ), 7.2-7.4, 7.6-7.7 (8 H,  $\text{Ar-H}$ ) であった。

〔実施例 2〕 (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロライドの合成

シュレンク瓶に前記で得られた (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (インデン) を 4.4 g (12.8 mmol) とエーテル 100 mL を入れる。-78℃ に冷却し  $n\text{-BuLi}$  (ヘキサン溶液 1.6 M) を 16.1 mL (25.7 mmol) 加えた後、室温で 12 時間攪拌する。溶媒を留去し得られた固体をヘキサン 20 mL で洗浄することによりリチウム塩を定量的に得る。このリチウム塩を THF 100 mL に溶解し -78℃ に冷却する。沃化メチル 7.4 g (52.0 mmol) をゆっくりと滴下し室温で 12 時間攪拌する。溶媒を留去しヘキサン 50 mL で抽出したあと溶媒を除去して (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (3-メチルインデン) を 4.5 g (12 mmol) を得た。(収率 94%)

次に、窒素気流下シュレンク瓶に前記で得られた (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (3-メチルインデン) を 2.0 g (5.4 mmol) とエーテル 100 mL を入れる。-78℃ に冷却し  $n\text{-BuLi}$  (ヘキサン溶液 1.6 M) を 13.5 mL (21.6 mmol) 加えた後、室温で 12 時間攪拌する。溶媒を留去し、得られた固体をヘキサンで洗浄することによりリチウム塩を 1.1 g (2.9 mmol) を得た。窒素気流下で、前記で得られたリチウム塩をトルエン 100 mL に溶解する。-78℃ に冷却し、ここへ予め -78℃ に冷却した四塩化ジルコニウム 0.7 g (3.0 mmol) のトルエン (100 mL) 懸濁液を滴下する。滴下後室温で 6 時間攪拌する。その

後ろ過し、ろ液の溶媒を留去する。ジクロロメタンより再結晶化することにより (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロライドを 0.5 g (0.94 mmol) を得た。(収率 32%)

$^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) による測定の結果は、:  $\delta$  0.90, 1.00 (12H, ジメチルシリレン), 2.89 (6H,  $\text{CH}_3$ ), 7.2-7.7 (8H, Ar-H) であった。

〔実施例 3〕 (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (3-n-ブチルインデニル) ジルコニウムジクロライドの合成

シュレンク瓶に (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (インデン) を 0.83 g (2.4 mmol) とエーテル 50 mL を入れる。-78°C に冷却し n-BuLi (ヘキサン溶液 1.6 M) を 3.1 mL (5.0 mmol) 加えた後、室温で 12 時間攪拌する。溶媒を留去し得られた固体をヘキサン 20 mL で洗浄することによりリチウム塩をエーテル付加体として 1.1 g (2.3 mmol) 得る。このリチウム塩を THF 50 mL に溶解し -78°C に冷却する。臭化 n-ブチル 0.57 mL (5.3 mmol) をゆっくりと滴下し室温で 12 時間攪拌する。溶媒を留去しヘキサン 50 mL で抽出したあと溶媒を除去して (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (3-n-ブチルインデン) を 0.81 g (1.77 mmol) を得た。(収率 74%)

次に、窒素気流下においてシュレンク瓶に前記で得られた (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (3-n-ブチルインデン) を 0.81 g (1.77 mmol) とエーテル 100 mL を入れる。-78°C に冷却し n-BuLi (ヘキサン溶液 1.54 M) を 2.7 mL (4.15 mmol) 加えた後、室温で 12 時間攪拌する。溶媒を留去し、得られた固体をヘキサンで洗浄することによりリチウム塩をエーテル付加体として 0.28 g (1.43 mmol) を得た。

【0058】

窒素気流下で前記で得られたリチウム塩をトルエン 50 mL に溶解する。-7

8℃に冷却し、ここへ予め-78℃に冷却した四塩化ジルコニウム0.33g (1.42 mmol) のトルエン (50 mL) 懸濁液を滴下する。滴下後、室温で6時間攪拌する。その後ろ過し、ろ液の溶媒を留去する。ジクロロメタンより再結晶化することにより (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (3-n-ブチルインデニル) ジルコニウムジクロライドを0.2g (0.32 mmol) を得た。(収率22%)

$^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) による測定の結果は、 $\delta$  0.8, 0.99 (12H, ジメチルシリレン), 0.7-1.0, 1.1-1.5 (18H, n-Bu), 7.0-7.6 (8H, Ar-H) であった。

〔実施例4〕 (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (インデニル) ジルコニウム (1, 4-ジフェニルブタジエン) の合成

(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド0.2g (0.40 mmol) と1, 4-ジフェニルブタジエン0.09g (0.42 mmol) にトルエン20 mLを加える。この溶液にn-BuLi (ヘキサン溶液1.6M) の0.5 mLを-78℃で滴下する。滴下終了後、ジクロロメタン50 mLで抽出する。抽出液を10 mLまで濃縮し、0℃に冷却することによって目的物を暗赤色固体として0.1g得た。(収率40%)

#### 〔実施例5〕

加熱乾燥した1リットルオートクレーブに、窒素雰囲気下、室温でトルエン400 mL及びメチルアルミノキサラン3ミリモルを加えた。攪拌しながら温度を60℃にした後、実施例2で得られた (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロライドを3マイクロモル加えた。続いてプロピレンで圧力を7 kg/cm<sup>2</sup> Gに保ちながら1時間重合した。重合反応終了後、反応生成物をメタノール-塩酸溶液中に投入し、充分攪拌した後ろ別し、さらにメタノールで充分洗浄後、乾燥しアイソタクチックポリプロピレン35.0gを得た。得られたポリマーの融点は76.4℃、極限粘度は2.45 dl/g、重量平均分子量Mwは342,000、分子量分布Mw/Mnは1.80、ペンタッドメソ分率 [mmmm] は40.7

%であった。

【0059】

なおペンタッドメソ分率 [mmmm] は、ポリマーの $^{13}\text{C}$ -NMRのうち、19～22 ppmに現れる9つのシグナルの総面積のうち、ペンタッドメソに帰属される21.8 ppmのシグナルの占める面積の割合として測定した。

【0060】

また融点は、下記の装置を用い、下記の条件で測定した。

装置：パーキンエルマー社（製）7シリーズのDSC

昇温速度：10℃/min

温度範囲：-50℃～150℃

また、極限粘度  $[\eta]$  は135℃、デカリン中で測定した。

また、分子量及び分子量分布は下記の装置を用いゲルパミエーションクロマトグラフィー（GPC）法によりポリスチレン換算して求めた。

【0061】

装置：ウォーターズALC/GPC150C

カラム：東ソー製、TSK HM+GMH6×2

溶媒：1, 2, 4-トリクロロベンゼン

流量：1 mL/min

〔実施例6〕

加熱乾燥した1リットルオートクレーブに、窒素雰囲気下、室温でトルエン400 mL、TIBA 0.5ミリモル及びメチルアルミノキサン1ミリモルを加えた。攪拌しながら温度を50℃にした後、実施例3で得られた（1, 2'-ジメチルシリレン）（2, 1'-ジメチルシリレン）-ビス（3-n-ブチルインデニル）ジルコニウムジクロライドを1マイクロモル加えた。続いてプロピレンで圧力を7 kg/cm<sup>2</sup> Gに保ちながら1時間重合した。重合反応終了後、反応生成物をメタノール-塩酸溶液中に投入し、充分攪拌した後ろ別し、さらにメタノールで充分洗浄後、乾燥しアイソタクチックポリプロピレン19.5 gを得た。得られたポリマーの融点は71.5℃、極限粘度は3.18 dl/g、重量平均分子量Mwは49.9万、分子量分布Mw/Mnは1.97ペンタッドメソ分率

[mmmm] は 44.5% であった。

〔実施例 7〕

重合温度を 40℃ にした以外は実施例 6 と全く同様に実験を行ったところ、アイソタクチックポリプロピレン 20.1g を得た。得られたポリマーの融点は 69.9℃、極限粘度は 6.05 dl/g、重量平均分子量  $M_w$  は 914,000、分子量分布  $M_w/M_n$  は 1.95 ペンタッドメソ分率 [mmmm] は 48.0% であった。

〔実施例 8〕

(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (3-n-ブチルインデニル) ジルコニウムジクロライドのかわりに (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロライドを用いた以外は実施例 6 と全く同様に実験を行ったところ、アイソタクチックポリプロピレン 10.0g を得た。得られたポリマーの融点は 111.8℃、極限粘度は 0.75 dl/g、重量平均分子量  $M_w$  は 9.0 万、分子量分布  $M_w/M_n$  は 1.74 ペンタッドメソ分率 [mmmm] は 66.1% であった。

〔実施例 9〕 (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロライドの合成

シュレンク瓶に (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (インデン) のリチウム塩の 3.0g (6.97 mmol) を THF 50 mL に溶解し -78℃ に冷却する。ヨードメチルトリメチルシラン 2.1 mL (14.2 mmol) をゆっくりと滴下し室温で 12 時間攪拌する。溶媒を留去しエーテル 50 mL を加えて飽和塩化アンモニウム溶液で洗浄する。分液後、有機相を乾燥し溶媒を除去して (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (3-トリメチルシリルメチルインデン) を 3.04g (5.88 mmol) を得た。(収率 84%)

次に、窒素気流下においてシュレンク瓶に前記で得られた (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (3-トリメチルシリルメ

チルインデン) を 3.04 g (5.88 mmol) とエーテル 50 mL を入れる。  
 -78℃ に冷却し n-BuLi (ヘキサン溶液 1.54 M) を 7.6 mL (11.7 mmol) 加えた後、室温で 12 時間攪拌する。溶媒を留去し、得られた  
 固体をヘキサン 40 mL で洗浄することによりリチウム塩をエーテル付加体とし  
 て 3.06 g (5.07 mmol) を得た。(収率 73%)

$^1\text{H-NMR}$  (90 MHz, THF- $d_8$ ) による測定の結果は、:  $\delta$  0.04 (s, 18 H, トリメチルシリル), 0.48 (s, 12 H, ジメチルシリレン), 1.10 (t, 6 H, メチル), 2.59 (s, 4 H, メチレン), 3.38 (q, 4 H, メチレン), 6.2-7.7 (m, 8 H, Ar-H) であつた。

#### 【0062】

窒素気流下で前記で得られたリチウム塩をトルエン 50 mL に溶解する。-78℃ に冷却し、ここへ予め -78℃ に冷却した四塩化ジルコニウム 1.2 g (5.1 mmol) のトルエン (20 mL) 懸濁液を滴下する。滴下後、室温で 6 時間攪拌する。その反応溶液の溶媒を留去する。得られた残渣をジクロロメタンより再結晶化することにより (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロライドを 0.9 g (1.33 mmol) を得た。(収率 26%)

$^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) による測定の結果は、:  $\delta$  0.0 (s, 18 H, トリメチルシリル), 1.02, 1.12 (s, 12 H, ジメチルシリレン), 2.51 (dd, 4 H, メチレン), 7.1-7.6 (m, 8 H, Ar-H) であつた。

〔実施例 10〕 (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (3-エトキシメチルインデニル) ジルコニウムジクロライドの合成  
 シュレンク瓶に (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (インデン) のリチウム塩の 4.1 g (9.50 mmol) を THF 50 mL に溶解し -78℃ に冷却する。クロロメチルエチルエーテル 1.9 mL (20.5 mmol) をゆっくりと滴下し室温で 12 時間攪拌する。溶媒を留去しエーテル 50 mL を加えて飽和塩化アンモニウム溶液で加水分解する。分液後

、有機相を乾燥し溶媒を除去して(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)-ビス(3-エトキシメチルインデン)を3.43 g (7.40 mmol)を得た。(収率78%)

次に、窒素気流下においてシュレンク瓶に前記で得られた(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)-ビス(3-エトキシメチルインデン)を3.43 g (7.40 mmol)とエーテル50 mLを入れる。-78℃に冷却しn-BuLi(ヘキサン溶液1.57M)を9.4 mL(14.8 mmol)加えた後、室温で12時間攪拌する。溶媒を留去し、得られた固体をヘキサン50 mLで洗浄することによりリチウム塩をエーテル付加体として1.07 g(1.96 mmol)得た。(収率26%)

窒素気流下で前記で得られたリチウム塩をトルエン50 mLに溶解する。-78℃に冷却し、ここへ予め-78℃に冷却した四塩化ジルコニウム0.46 g(1.96 mmol)のトルエン(20 mL)懸濁液を滴下する。滴下後、室温で6時間攪拌する。その反応溶液の溶媒を留去する。得られた残渣をヘキサン40 mLで抽出することにより(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)-ビス(3-エトキシメチルインデニル)ジルコニウムジクロライドを0.24 g(0.39 mmol)を得た。(収率20%)

#### 〔実施例 11〕

(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)-ビス(3-n-ブチルインデニル)ジルコニウムジクロライドのかわりに(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)-ビス(3-エトキシメチルインデニル)ジルコニウムジクロライドを用いた以外は実施例6と全く同様に実験を行ったところ、アイソタクチックポリプロピレン36.4 gを得た。得られたポリマーの融点は72.2℃、極限粘度は3.33 dl/gであった。

#### 〔実施例 12〕

加熱乾燥した1リットルオートクレーブに、窒素雰囲気下、室温でトルエン400 mL、TIBA 0.5ミリモル及びメチルアルミノキサン0.5ミリモルを加えた。攪拌しながら温度を50℃にした後、(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)-ビス(3-トリメチルシリルメチルインデニル



）ジルコニウムジクロライドを0.5マイクロモル加えた。続いてプロピレンで圧力を $7\text{ kg/cm}^2$  Gに保ちながら1時間重合した。重合反応終了後、反応生成物をメタノール-塩酸溶液中に投入し、充分攪拌した後ろ別し、さらにメタノールで充分洗浄後、乾燥し、アイソタクチックポリプロピレン70.1gを得た。得られたポリマーの融点は $73.5^\circ\text{C}$ 、極限粘度は $3.39\text{ dl/g}$ 、ペンタッドメソ分率 [mmmm] は39.8%であった。

#### 〔実施例13〕

加熱乾燥した1リットルオートクレーブに、1-ブテン200mL、メチルアルミノキサン30ミリモルを加え、さらに水素 $0.5\text{ kg/cm}^2$  G導入した。攪拌しながら温度を $50^\circ\text{C}$ にした後、実施例3で得た(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)-ビス(3-n-ブチルインデニル)ジルコニウムジクロライドを30マイクロモル加え1時間重合した。重合反応終了後、反応生成物をメタノール-塩酸溶液中に投入し、充分攪拌した後ろ別し、さらにメタノールで充分洗浄後、乾燥し、ポリ1-ブテン16.7gを得た。得られたポリマーのポリスチレン換算の重量平均分子量 $M_w$ は16.2万、分子量分布( $M_w/M_n$ )は2.66であった。また、ペンタッドメソ分率 [mmmm] は76.0%で、異常挿入は観測されなかった。また、DSC測定の結果、明確な融点は観測されなかった。

#### 〔比較例1〕

(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)-ビス(3-n-ブチルインデニル)ジルコニウムジクロライドのかわりに(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)-ビス(テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロライドを用いた以外は実施例6と同様に行ったところ、アイソタクチックポリプロピレン12.6gを得た。得られたポリマーの融点は $116.0^\circ\text{C}$ 、極限粘度は $0.54\text{ dl/g}$ 、重量平均分子量 $M_w$ は6.3万、分子量分布 $M_w/M_n$ は1.7、ペンタッドメソ分率 [mmmm] は75.2%であった。

【0063】

#### 【発明の効果】

本発明の遷移金属化合物は二重架橋型配位子を有する新規な化合物であり、オレフィン重合用触媒として有用である。さらに本発明のオレフィン重合用触媒は高活性を示し、該触媒を用いることにより高分子量かつ、狭い分子量分布を持つ立体規則性オレフィン系重合体を効率良く得ることができる。

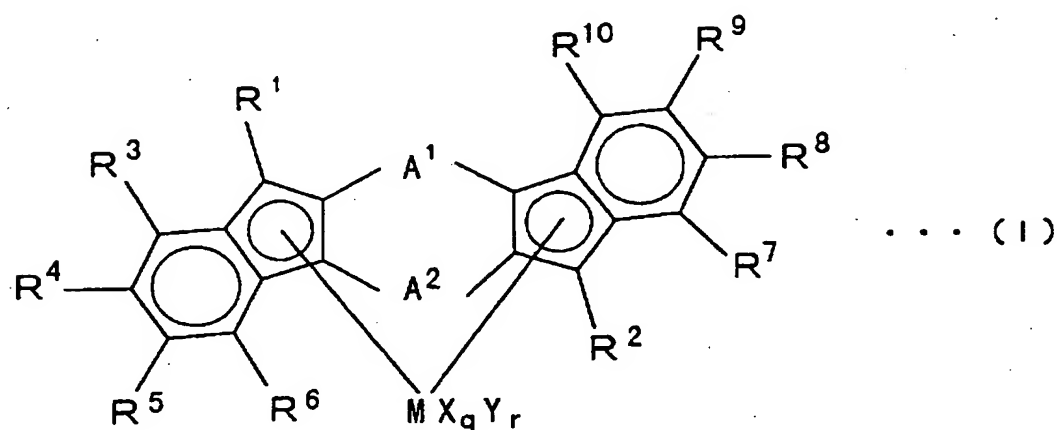
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 オレフィン重合用触媒として有用な遷移金属化合物、高分子量かつ分子量分布の狭い立体規則性ポリオレフィンを与えるオレフィン重合触媒を提供する。

【解決手段】 下記一般式

【化 1】



〔式中、 $A^1, A^2$  は第 14 族 (C, Si, Ge, Sn) の架橋基を、X は  $\sigma$  結合性又は  $\pi$  結合性の配位子を、Y はルイス塩基を、q は 1~5 の整数で [(M の原子価) - 2] を、r は 0~3 の整数を、 $R^1$  乃至  $R^{10}$  は水素原子、ハロゲン原子等を示す。M は周期律表第 3~10 族またはランタノイド系列の金属元素を示す。〕で表される遷移金属化合物、該遷移金属化合物及び該遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物からなる重合触媒。

【選択図】 なし

職権訂正履歴（職権訂正）

特許出願の番号	平成 11 年 特許願 第 284608 号
受付番号	59900975998
書類名	特許願
担当官	兼崎 貞雄 6996
作成日	平成 11 年 10 月 18 日

<訂正内容 1>

訂正ドキュメント

明細書

訂正原因

職権による訂正

訂正メモ

項目名【特許請求の範囲】の脱落

訂正前内容

重合体の製造方法

【請求項 1】

訂正後内容

重合体の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000183657]

1. 変更年月日 1995年 5月 1日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 東京都港区芝五丁目6番1号  
氏 名 出光石油化学株式会社
  
2. 変更年月日 2000年 6月30日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 東京都墨田区横綱一丁目6番1号  
氏 名 出光石油化学株式会社

